

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 259 166

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 01842

(54) Procédé de fabrication de polyamides formant des fibres pouvant être teintés par des colorants basiques ou cationiques, et nouveaux produits ainsi obtenus.

(51) Classification internationale (Int. Cl²). D 01 F 6/88; D 06 P 1/52, 3/24.

(22) Date de dépôt 21 janvier 1975, à 15 h 57 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 24 janvier 1974, n. 436.249 aux noms de Robert Alden Lofquist et John Christopher Haylock.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 34 du 22-8-1975.

(71) Déposant : Société dite : ALLIED CHEMICAL CORPORATION. Constituée selon les lois de l'État de New-York, USA, résidant aux États-Unis d'Amérique.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Chereau et Cabinet Rodes réunis, Conseils en Brevets d'invention, 107, boulevard Péreire, 75017 Paris.

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

BEST AVAILABLE COPY

La présente invention se rapporte à des polyamides synthétiques formant des fibres, et à des articles conformés fabriqués à partir de ces polyamides qui ont une excellente affinité pour des matières colorantes basiques ou cationiques.

5 C'est un objet de la présente invention de prévoir une nouvelle polyamide utile. Ces polyamides sont utiles comme articles conformés, particulièrement comme fibres qui peuvent être transformées en tissu textile tel qu'un tapis. Un autre objet est de prévoir un article conformé qui a une affinité augmentée pour les matières colorantes cationiques. Un autre objet est de prévoir une polyamide teinte par un colorant cationique, qui présente une augmentation de résistance à la décoloration par l'ozone, une solidité (résistance) améliorée au lavage et une résistance augmentée à la lumière, à l'état teint.

15 15 Les sels de la présente invention sont solubles dans l'eau par opposition aux sels insolubles qui sont décrits comme étant préférés dans le brevet américain n° 3.665.054. Les acides polysulfoniques décrits dans ce brevet ont un degré inférieur de sulfonation, inférieur à 50 %, par comparaison avec l'acide polysulfonique décrit ici qui est au moins sulfoné à 90 %.

20 25 Les sels d'acide polystyrènesulfonique dans lesquels le styrène est sulfoné à un degré élevé ont été indiqués comme insolubles dans le produit dit nylon. Cette insolubilité est décrite dans le brevet américain n° 3.553.286, qui indique qu'un polymère vinylique ayant des groupes d'acide sulfonique pendants, dans lesquels la totalité du groupe d'acide sulfonique est présente sous la forme d'un sel de métal alcalin (Li, Na ou K) ou de calcium, a une mauvaise compatibilité avec la polyamide. La demanderesse a confirmé que le sel de sodium et le sel de potassium ont en fait 30 vraiment une mauvaise compatibilité avec le nylon 6. Ceci est présenté ci-dessous dans les exemples 1, 2, 3 et 4.

35 38 De manière surprenante, la demanderesse a trouvé que les sels de lithium, de magnésium et de calcium d'acide polystyrènesulfonique dans lequel les noyaux benzéniques sont de manière prédominante sulfonés sont solubles dans l'eau. Ils sont compatibles avec le nylon 6 et sont grandement retenus par le nylon malgré les traitements aqueux, tels que le lessivage des boulettes de polymère et la teinture du filé.

La présente invention se rapporte à un procédé pour fournir un article en polyamide qui contient une petite quantité du sel de lithium, de magnésium ou de calcium d'un acide polystyrènesulfonique. Le sel préféré est celui de lithium par suite d'une brillance augmentée du filé par comparaison avec les sels de magnésium ou de calcium.

Le poids moléculaire préféré pour le sel d'acide polystyrènesulfonique est d'environ 15.000 ou, de préférence, d'environ 30.000 à environ 300.000. La limite inférieure est fixée par l'exigence selon laquelle le sel doit être conservé par le nylon durant tout le traitement à l'état humide. La limite supérieure est proposée parce que le procédé le plus facile de manipulation du sel est sous forme de solution aqueuse, et qu'un polymère à poids moléculaire très élevé donne une solution qui est trop visqueuse pour être manipulée convenablement.

Le pH du sel d'acide polystyrènesulfonique doit être réglé à une valeur comprise entre 3 et 8. A des pH inférieurs, l'acide se décompose à des températures supérieures à 100°C. A des pH supérieurs, la couleur de la solution de sel devient verte et tout polymère fabriqué avec cette solution est d'une couleur légèrement sale. L'utilisation de l'acide, telle que revendiquée dans le brevet américain n° 3.665.054, n'est pas praticable par suite de cette décoloration importante et de la polymérisation lente.

Le sel d'acide polystyrènesulfonique est, de préférence, ajouté au précurseur de polyamide sous forme d'une solution aqueuse et puis ce mélange avec des stabilisants à la lumière, tels que des sels de manganèse, des régulateurs de poids moléculaire du polymère tels que l'acide acétique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque, ou l'acide 5-sulfoisophthalique, et des délustrants, si on le désire, est soumis à des conditions de polymérisation. La concentration préférée du sulfonate présent est comprise entre 50 et 150 équivalents pour 10^6 grammes mais jusqu'à environ 600 équivalents peuvent être utilisés dans une fournée principale.

La polymérisation est réalisée dans des conditions normalement employées pour polymériser les polyamides. Le polymère peut être polymérisé sous une pression de vapeur d'eau, pour amorcer la polymérisation comme dans le cas du nylon 6, puis sous la pression atmosphérique pour atteindre le degré désiré de polymérisation,

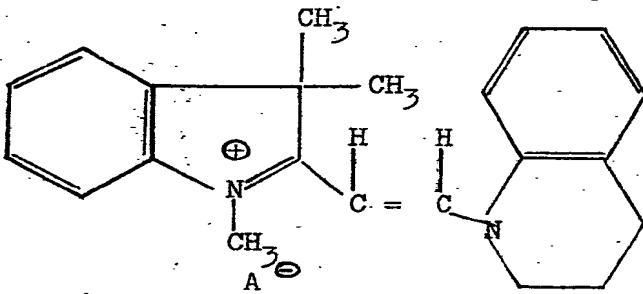
et puis soumis à un vide élevé pour retirer le monomère n'ayant pas réagi, ou extrudé sous forme de torons qui sont alors transformés en boulettes et extraits à l'eau pour retirer le monomère n'ayant pas réagi.

5 Comme variante à l'addition du sel au précurseur de polymère, une solution aqueuse du sel peut être revêtue sur des copeaux de polymère, et l'eau retirée par évaporation. Le polymère avec le sel d'acide polystyrènesulfonique peut être conformé en un article ou filé en fibres par des filières contenant les paquets 10 normaux de sable de filtration ou du métal fritté. La chute de pression à travers la filière n'était pas supérieure à celle du filé de contrôle sans additif.

Le filé non étiré donne des paquets à excellente formation de paquet, avec des coins bien conformés jusqu'aux bords du 15 filé sur les bobines ou les supports.

Le filé étiré a une excellente affinité pour les matières colorantes cationiques. La prise pour certaines matières colorantes cationiques, par exemple le produit jaune dit Sevron Yellow 8GMF

20



25

où A est un anion, est proportionnel aux équivalents de sulfonate dans le filé. D'autres matières colorantes cationiques, par exemple le produit bleu dit Astrazon Blue 3RL, identifié dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 223.772, déposée le 4 février 1972, sous le titre "Polyamines aliphatiques alcoxylées pour inhiber la décoloration par l'ozone des polyamides teintes", aux noms de Lofquist, Saunders et Weedon, sont essentiellement épuisées à partir du bain de matière colorante et ne sont pas affectées par le nombre d'équivalents de sulfonate dans une gamme de 30 à 180 équivalents-grammes de sulfonate pour 10^6 grammes de polymère. La prise de matière colorante par dispersion n'est pas matériellement affectée par la quantité de sulfonate dans le filé. La prise de matières colorantes acides peut être inhibée par l'utilisation d'un

acide monocarboxylique ou d'acide dicarboxylique comme régulateur de poids moléculaire, ce qui diminue également la concentration des extrémités amines de préférence jusqu'à 15-25 équivalents pour 10^6 grammes.

5. Les manches teintes fabriquées avec ces sels d'acide polystyrènesulfonique ont également une excellente résistance à la décoloration par l'ozone, par comparaison avec le polymère pouvant être teint par des colorants cationiques, fabriqué avec l'acide 5-sulfoisophthalique.

10. Le polystyrène sulfoné peut être préparé selon le brevet américain n° 3.072.618.

La présente invention se rapporte à un perfectionnement au procédé de la technique antérieure pour fabriquer une polyamide linéaire synthétique formant des fibres, ayant une structure récurrente :



où R et R' sont des radicaux ayant 3 à 13 atomes de carbone, réceptifs vis-à-vis des matières colorantes cationiques par l'addition d'un polystyrène sulfoné ou de son sel. Ces polyamides de la technique antérieure ont environ 10 à environ 60 équivalents-grammes d'amine pour 10^6 grammes de polymère et un rapport de moins de 10 équivalents-grammes de sulfonate par équivalent-gramme d'amine. Le perfectionnement consiste à ajouter à la polyamide un sel soluble dans l'eau d'un polystyrène fortement sulfoné, choisi dans le groupe se composant de sel de lithium, de magnésium et de calcium. Le sel doit avoir un pH compris entre environ 3 et environ 8. Ensuite, l'article conformé est fabriqué par exemple par filage en fibre. Le sel doit, de préférence être sulfoné jusqu'à plus de 90 % du maximum théorique de la monosulfonation complète de chaque partie de reste de styrène. Les sels de la présente invention peuvent être aussi ajoutés aux précurseurs de polyamide avant la polymérisation, ensuite les précurseurs sont polymérisés et puis le polymère est conformé par des procédés tels que le filage en une fibre. L'article de polyamide teint a une résistance grandement améliorée à la décoloration de la matière colorante cationique par suite de l'exposition de l'ozone. Le procédé d'expérimentation pour la décoloration par l'ozone est semblable au test AATCC 129-1968

présenté à la page 334/15 de "The Journal of American Association of Textile Chemists and Colorists", 30 juillet 1969, volume 1, n° 16 dans un article intitulé, "A new Test Method for Ozone Fading at High Humidity", par Victor S. Salvin.

5 Le procédé et le moyen pour mesurer la perte de matière colorante consistent à teindre le filé avec une teinture ou des teintures choisies, à l'exposer à l'ozone à une concentration de 20 parties pour 100 millions dans une chambre expérimentale, avec un échantillon de contrôle en nylon qui a été teint suivant une
 10 teinte avocat. L'échantillon de contrôle est examiné périodiquement jusqu'à ce que la couleur résultante corresponde à celle de la norme de décoloration (un cycle). On a trouvé qu'un cycle est achevé quand la norme interne s'est décolorée suffisamment pour donner un ΔE de 2,8, par comparaison avec la norme non exposée.
 15 ΔE est une mesure du changement de couleur entre deux échantillons, un plus petit ΔE représentant une concordance plus proche, ou moins de coloration d'un échantillon par rapport au second échantillon.

Cette différence de couleur ΔE a été mesurée avec un appareil dit Hunterlab Color Difference Meter. Cet instrument mesure la couleur telle que lue à la lumière du jour moyenne, d'une manière semblable à celle suivant laquelle l'œil humain répond à l'impression de couleur. L'expérimentation a montré que l'œil peut s'adapter à toute couleur avec une combinaison de trois lumières colorées "primaires" et, en conséquence, que toute couleur peut être spécifiée par une identification tridimensionnelle. Le dispositif dit Color Difference Meter mesure la lumière réfléchie par un spécimen à travers des filtres qui correspondent aux trois lumières "primaires". Ces mesures faites correspondent à la manière suivant laquelle l'œil humain moyen répond à la lumière.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

où ΔL est $L_1 - L_2$

Δa est $a_1 - a_2$

Δb est $b_1 - b_2$

35 et L , a et b sont des mesures sur le dispositif dit Hunterlab Color Difference Meter. L est une lecture de 100 à 0 du blanc au noir ; a indique l'aspect rouge lorsqu'il est positif, gris lorsque c'est 38 zéro, ou vert lorsque c'est négatif ; b indique l'aspect jaune

lorsque c'est positif, gris lorsque c'est zéro et bleu lorsque c'est négatif.

Les filés contenant ces sels d'acide polystyrènesulfonique ont une résistance améliorée au lavage à l'état teint et une 5 résistance améliorée à la lumière à l'état teint, par comparaison avec du nylon pouvant être teint par un colorant cationique, fabriqué avec des sels d'acide 5-sulfoisophthalique.

Les avantages de la présente invention et les procédés pour la mettre en pratique sont présentés dans les exemples suivants. 10

EXEMPLE 1 (COMPARATIF)

29,5 grammes du sel de sodium de polystyrène sulfoné ont été dissous dans 100 grammes d'eau. Le poids moléculaire du sel polymère est environ 70.000 (cette matière est disponible dans le 15 commerce à la société dite National Starch and Chemical sous le nom de Versa TL-70). Le pH d'une solution aqueuse à 1 % varie de 5,5 à 7,5. Cette solution aqueuse a été ajoutée à 1.520 grammes de caprolactame. 6,8 grammes d'acide sébacique ont été ajoutés comme régulateur de poids moléculaire. La solution était homogène. Ensuite, 20 grammes d'acide γ -aminocaproïque ont été ajoutés comme initiateur de polymérisation, et le mélange a été déversé dans un réacteur de 3 litres en verre agité, équipé d'une chemise de chauffage. Le mélange a été chauffé pendant une période d'environ 1 heure et demie sous une chemise d'azote (50 cm³ d'azote gazeux par minute) 25 jusqu'à 255°C. Comme l'eau a été évaporée instantanément du mélange de polymérisation, le sel de sodium d'acide polystyrènesulfonique s'est séparé du lactame. A la fin des 12 heures, on a extrudé un ruban de polymère par le fond du réacteur, le ruban étant jaune pâle et plein de grumeaux blancs. Le caprolactame n'ayant pas 30 réagi a été retiré par extraction par l'eau et séché. Le polymère lavé et séché a été soumis à l'analyse. La viscosité relative dans l'acide formique était de 69, avec 65 équivalents de carboxyle et 20 équivalents d'amine pour 10⁶ grammes. L'analyse du soufre par fluorescence aux rayons X présentait 1.740 parties par million de 35 soufre, ou environ 54 équivalents de soufre pour 10⁶ grammes. Le filage de ce polymère en fibre a été empêché par les grandes quantités de produits insolubles dans le polymère, même après lavage.

EXEMPLE 2 (COMPARATIF)

20 grammes du même sel de sodium d'acide polystyrènesul-

fonique ont été dissous dans 100 grammes d'eau et cette solution a été déversée sur 1.000 grammes d'un polymère de nylon 6, ayant une viscosité relative dans l'acide formique environ égale à 70. Le mélange a été séché par basculement sous vide pour revêtir les

5 boulettes de nylon 6 avec le sel. Le polymère séché a été soumis au filage. Il a été envoyé dans une extrudeuse de 2,5 cm de diamètre qui a transmis le polymère fondu à une pompe de mesure, et puis à un paquet de sable de filtration. L'extrudeuse, la pompe et le paquet de sable ont été chauffés jusqu'à environ 270°C, et le polymère envoyé dans l'extrudeuse. Après environ 5 minutes, la chute de pression sur le paquet de sable était si grande que le support pour le paquet de sable s'est brisé, en envoyant du sable fin et le polymère marron foncé à travers les trous de la filière. Une répétition avec un paquet de sable réduit fournissait le même résultat.

10 15 Le polymère sans aucun revêtement était bien filé, sans décoloration, immédiatement avant le premier essai de filage mentionné, avec le paquet de sable plein.

EXEMPLE 3 (COMPARATIF)

20 15 grammes du sel de sodium d'acide polystyrènesulfonique à poids moléculaire d'environ 500.000 ont été mélangés à l'état sec avec 1.000 grammes d'un polymère de nylon 6, à viscosité relative dans l'acide formique environ égale à 70, avec 70 équivalents de carboxyle et 16 équivalents d'amine pour 10⁶ grammes de polymère. Ce polymère a été envoyé dans le même système de filage que celui 25 décrit dans l'exemple 2. Comme dans l'exemple 2, la chute de pression à travers le sable s'est élevée rapidement et le paquet de sable s'est brisé. Après rupture du paquet de sable, le sable et le polymère noir sont passés à travers les trous de la filière.

30 Un polymère semblable, mais sans polystyrènesulfonate, avait été filé immédiatement avant le mélange indiqué ci-dessus, sans chute de pression excessive ou sans décoloration du polymère.

EXEMPLE 4 (COMPARATIF)

35 68,5 grammes d'une solution à 30 % de polystyrène sulfoné à poids moléculaire d'environ 70.000 ont été neutralisés par addition de 8,22 grammes de potasse. Cet acide polystyrènesulfonique est disponible à la société dite National Starch and Chemical sous le nom de Versa TL-71.

38 Cette solution aqueuse a été ajoutée à 1.520 grammes de

caprolactame. 6,0 grammes d'acide sébacique ont été ajoutés comme régulateur de poids moléculaire. La solution était homogène. La solution, avec 80 grammes d'acide ϵ -aminocaproïque, a été déversée dans un réacteur agité et soumise à des conditions de polymérisation telles que décrites dans l'exemple 1. Comme dans l'exemple 1, quand l'eau a été retirée par ébullition, le sel de potassium d'acide polystyrènesulfonique s'est séparé sous forme de grumeaux blancs dans le polymère fondu, confirmant l'affirmation du brevet américain n° 3.553.286 selon laquelle le sel de potassium a une mauvaise compatibilité avec la polyamide.

Quand l'acide polystyrènesulfonique a été neutralisé avec du carbonate de zinc, ou de l'hydroxyde d'aluminium gélatinieux, on a observé la même incompatibilité.

EXEMPLE 5

Une solution du sel de lithium d'acide polystyrènesulfonique a été préparée en dissolvant 3,46 grammes de carbonate de lithium dans 57,5 grammes d'une solution à 30 % d'un acide polystyrènesulfonique, à poids moléculaire de 70.000, qui contenait également 0,1 gramme du produit antimousse dit Dow Corning Antifoam 35 pour réduire la formation de mousse. Toute cette solution a été ajoutée à 1.520 grammes de caprolactame à 90°C. Du chlorure de manganèse (0,0576 gramme) et 0,1640 gramme d'une solution à 50 % d'acide hypophosphoreux ont été ajoutés pour servir de stabilisants à la lumière. La solution étant homogène.

Cette solution a été déversée dans un réacteur en verre, agité, de 3 litres, équipé d'une chemise de chauffage et d'une entrée et d'une sortie de gaz, pour fournir une protection par de l'azote sur le mélange fondu. 80 grammes d'acide ϵ -aminocaproïque ont été ajoutés comme initiateur de polymérisation. Le mélange a été alors chauffé pendant une période d'environ 1 heure et demie jusqu'à environ 255°C. Quand l'eau a été retirée par évaporation instantanée, il n'y avait pas de séparation de phases.

A la fin d'une période de 4 heures 3/4, un ruban de polymère a été extrudé par le fond du réacteur, ce ruban étant jaune pâle, sans grumeaux et à section transversale constante. Le caprolactame n'ayant pas réagi, en quantité d'environ 10 % en poids, a été retiré par extraction par l'eau. Le polymère lavé et séché a été soumis à l'analyse.

La viscosité relative dans l'acide formique était 65, avec 72 équivalents de carboxyle et 31 équivalents d'amine pour 10^6 grammes de polymère. L'analyse du soufre par fluorescence de rayons X du polymère lavé et séché présentait 2.150 parties par million de soufre, soit environ 67 équivalents de soufre pour 10^6 grammes de polymère. Un échantillon du polymère non lavé contenait environ 2.400 parties par million de soufre. La concentration théorique de soufre basée sur la quantité de sel d'acide polystyrènesulfonique ajouté était 2.240 parties par million.

Le polymère a été soumis au filage. Il a été filé en utilisant le même équipement de filage que celui décrit dans l'exemple. La filière avait 14 trous, chacun ayant la forme d'un "Y" pour avoir un filé à section transversale en "Y". La température de filage était environ 275°C. La chute de pression sur le paquet de sable dans le pot de filature était d'environ 413 kg/cm².

Le filé non étiré avait un denier total de 705 ou un denier 50 en moyenne par filament. Le filé pouvant tomber librement avait une viscosité relative dans l'acide formique égale à 54, avec 71 équivalents de carboxylé et 24 équivalents d'amine pour 10^6 grammes de polymère. Cinq extrémités de ce filé ont été rassemblées et étirées jusqu'à 3,2 fois la longueur à l'état filé, et puis amenées à former deux fils pour fournir un filé à denier total de 2.260. Ce filé avait une résistance à la traction de 3,1 grammes par denier et un allongement à la rupture (allongement final) de 45 %. Un filé de contrôle (nylon 6 pur) filé au même moment avait une résistance à la traction de 3,3 grammes par denier et un allongement à la rupture de 53 %.

Un filé de contrôle a été fabriqué à partir d'un polymère de nylon 6 ayant une viscosité relative dans l'acide formique de 46, environ 90 équivalents de carboxyle, environ 25 équivalents d'amine avec environ 81 groupes sulfoniques, à partir du sel de sodium de 5-sulfoisophthalate de sodium. Il a été filé sur le même équivalent de filage que celui décrit ci-dessus, étiré, tricoté en manches et soumis à l'autoclave comme le filé ci-dessus.

Les filés ont été teints dans des bains de teinture séparés jusqu'à avoir une teinte vert mousse dans un bain de teinture composé comme suit :

0,3 % (par rapport au poids des fibres) du produit jaune

dit Sevron Yellow 8 GMF (société dite DuPont),
0,25 % (par rapport au poids des fibres) du produit bleu
dit Sevron Blue GCN (de la société dite DuPont),
C.I. Basic Blue 97

5 2,0 % (par rapport au poids des fibres) du produit dit
Hipochem PND-11 (sel d'amine d'un alcool ester)
1,0 % (par rapport au poids des fibres) du produit dit
Hipochem CDL-60 (produit tensio-actif non ionique)
et du phosphate monosodique et/ou disodique pour régler le pH du
10 bain de teinture à $7,0 \pm 0,2$.

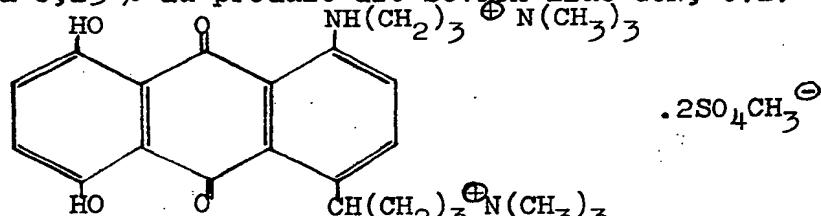
Les manches teintes ont été alors exposées pendant 6, 12 et 18 heures dans une atmosphère d'environ 20 parties, pour 100 millions, d'ozone à une température de 40°C sous une humidité relative de 95-100 %.

15 Les résultats de l'exposition à l'ozone sont indiqués ci-dessous :

		ΔE		
		<u>6 heures</u>	<u>12 heures</u>	<u>18 heures</u>
20	a) Contrôle, polymère avec un 5-sulfoisophthalate	6,2	10,2	14,2
b) Polymère avec le sel de lithium d'acide polystyrène-sulfonique		0,8	2,2	2,5

Les manches non teintes décrites ci-dessus ont été également teintes dans une seconde série de bains de teinture où

25 0,25 % du produit bleu dit Astrazon Blue 5Gl, C.I. Basic Blue 45, était substitué à 0,25 % du produit dit Sevron Blue GCN, C.I. Basic Blue 97.



30 Ces manches teintes ont été également exposées pendant 6, 12 et 18 heures dans la chambre à ozone indiquée ci-dessus. Les résultats de l'exposition à l'ozone étaient les suivants :

		ΔE		
		<u>6 heures</u>	<u>12 heures</u>	<u>18 heures</u>
35	a) Contrôle, polymère avec un 5-sulfoisophthalate	6,3	12,1	16,6
38	b) Polymère avec le sel de lithium d'acide polystyrenesulfonique	1,6	3,5	4,8

L'exposition d'une troisième série de filés teints où le produit bleu dit Astrazon Blue 3RL (C.I. Basic Blue 47) a été substitué au produit dit Astrazon Blue 5G1, a donné des ΔE généralement aux alentours de 3 à 4 après 18 heures.

5 Le filé avec le sel de lithium d'acide polystyrènesulfonique, et le filé avec le sel de sodium d'acide 5-sulfoisophthalique ont été également teints avec 0,5 % (par rapport au poids des fibres) de produit bleu dit Astrazon Blue 5G1 et exposés à de la lumière de xénon dans un dispositif dit Atlas Westherometer pendant 10 60 heures. Il fallait 40 heures au premier filé pour obtenir une "interruption" de couleur alors que le dernier présentait une "interruption" de couleur seulement en 20 heures. Par le terme "interruption", on veut dire un changement remarquable de couleur ou de teinte du même échantillon exposé, par comparaison avec une partie 15 adjacente non exposée.

EXEMPLE 6

38 grammes d'un mélange sec neutre de carbonate de lithium et d'un acide polystyrènesulfonique à poids moléculaire d'environ 70.000, qui contenaient environ 10 % d'acide sulfurique, ont 20 été dissous dans 100 grammes d'eau. Ceci a été ajouté à 1.520 grammes de caprolactame à 90°C. 0,0576 gramme de chlorure manganéus, 0,1640 gramme d'une solution à 50 % d'acide hypophosphoreux et 8,0 grammes d'acide sébacique ont été ajoutés, et la solution claire, homogène a été déversée dans un réacteur agité de 3 litres. 25 80 grammes d'acide γ -aminocaproïque ont été ajoutés, et la matière a été soumise à des conditions de polymérisation comme dans l'exemple 5.

Après 9 heures et demie de polymérisation, le polymère a été lessivé et séché. L'analyse du polymère a donné une viscosité 30 relative dans l'acide formique de 38,6, avec 93 équivalents de carboxyle et 25 équivalents d'amine pour 10^6 grammes de polymère. L'analyse du soufre présentait 2.960 parties de soufre par million de parties de polymère.

Le polymère a été filé de la même manière que le polymère 35 de l'exemple 5. La température du pot de filage était 255°C, la chute de pression sur le filtre dans le pot de filature était 161 kg/cm². Le filé non étiré, à denier total de 712, a été pris à une 38 vitesse de 300 mètres par minute. Le filé à chute libre avait une

viscosité relative dans l'acide formique de 36, avec 3.000 parties de soufre par million de parties de polymère. Cinq extrémités du filé non étiré ont été rassemblées et étirées jusqu'à environ 3,2 fois la longueur filée, et puis on les a amenées à former deux fils 5 pour fournir un filé à denier total de 2.270. Ce filé avait un allongement à la rupture de 46 % et une résistance à la rupture de 2,5 grammes par denier.

Un filé de contrôle, fabriqué à partir du même type de polymère que le filé de contrôle de l'exemple 5, a été filé immédiatement avant le filé indiqué ci-dessus. La vitesse de prise du filé était 294 mètres par minute pour donner un filé non étiré à denier 720. La chute de pression sur le pot de filature était 119 kg/cm². Le filé non étiré a été rassemblé, étiré et amené à former deux fils comme ci-dessus pour fournir un filé à denier total de 2.300. Ce filé de contrôle avait un allongement à la rupture de 48 % et une résistance à la rupture de 3,0 grammes par denier.

Ces filés ont été tricotés en manches, passés à l'autoclave à 132°C et teints dans des bains de teinture séparés, chacun contenant 0,2 % (par rapport au poids des fibres) du produit dit Sevron 20 Blue GCN. La prise de teinture était semblable mais le filé contenant le sel de lithium de l'acide polystyrènesulfonique épuisait le bain de teinture, alors que le filé de contrôle laissait de la matière colorante bleue en solution.

Des sections des deux manches étaient également teintes 25 jusqu'à une teinte vert mousse, dans un bain de teinture constitué comme le premier bain mentionné dans l'exemple 5, c'est-à-dire 0,25 % du produit dit Sevron Blue GCN, etc.. Elles ont été alors soumises à l'exposition à 20 parties, pour 100 millions, d'ozone pendant 3 cycles.

30 Les résultats de l'exposition à l'ozone étaient les suivants :

ΔE

a) Filé de contrôle, contenant 81 équivalents de sulfonate provenant de sel de sodium d'acide sulfoisophthalique	16,4
b) Polymère avec le sel de lithium d'acide polystyrènesulfonique	3,0

EXAMPLE 7

38 1.800 grammes d'une solution à 30 % d'acide polystyrène-

sulfonique ont été neutralisés avec une solution 5 N de lithine. L'acide polystyrènesulfonique avait un poids moléculaire d'environ 70.000.

300 grammes de la solution indiquée ci-dessus ont été ajoutés à 1.520 grammes de caprolactame à 90°C, contenant 0,0576 gramme de chlorure manganeux et 0,1640 gramme d'une solution à 50 % d'acide hypophosphoreux, pour donner une solution claire incolore. Cette solution a été déversée dans un réacteur agité, de 3 litres. 80 grammes d'acide ϵ -aminocaproïque ont été ajoutés et le mélange a été soumis à des conditions de polymérisation semblables à celles de l'exemple 5.

A la fin de 8 heures 3/4, un toron de polymère a été retiré par le fond du réacteur. Le toron a été transformé en boulettes, lavé pour retirer le lactame et séché. Le polymère résultant avait une viscosité relative dans l'acide formique de 38, avec 84 équivalents de carboxyle et 28 équivalents d'amine pour 10^6 grammes de polymère. L'analyse du soufre par fluorescence de rayons X présentait 5.700 parties par million de soufre.

Le polymère a été filé de manière semblable à celle décrite dans l'exemple 5. La température de filage était 280°C. La chute de pression sur le filtre du pot de filature était 119 kg/cm². Le denier à l'état non étiré était 727. Après rassemblement des cinq extrémités ensemble, étirage et formation de 2 fils, le filé résultant avait un denier total de 2.350. La viscosité relative dans l'acide formique était 43, et la teneur en soufre a été analysée à une valeur de 5.510 parties par million. Le filé avait un allongement à la rupture de 37 % et une résistance à la traction de 2,7 grammes par denier.

Le filé a été tricoté en manches, passé à l'autoclave à 138°C et teint jusqu'à une teinte vert mousse dans un bain de teinture dont la formulation était identique au premier bain de teinture mentionné dans l'exemple 5.

La manche teinte avec une manche de contrôle semblable à celle de l'exemple 5, qui avait été teinte dans un bain de teinture contenant la même formulation, ont été exposées à l'ozone. La concentration d'ozone était 20 parties pour 100 millions.

Les résultats d'exposition pendant 6, 12 et 18 heures sont les suivants :

		<u>Δ E</u>	<u>6 heures</u>	<u>12 heures</u>	<u>18 heures</u>
5	a) Contrôle		7,5	12,0	15,2
	b) Filé avec du polystyrène-sulfonate de lithium		0,2	0,5	1,5

Les mêmes filés ont été teints avec 0,5 % du produit bleu dit Astrazon Blue 5GL et exposés à de la lumière de xénon pendant 10-60 heures. Il fallait 20 heures pour que le filé de contrôle fournisse une interruption de couleur et il fallait 40 heures pour que le filé de la présente invention fournisse une interruption de couleur.

EXAMPLE 8

Une polymérisation du nylon semblable à celle décrite dans l'exemple 6 a été réalisée, où 24,8 grammes du sel de lithium d'un acide polystyrènesulfonique d'un poids moléculaire de 120.000 ont été utilisés à la place du polystyrènesulfonate employé dans l'exemple 6.

Après 9 heures à 255°C, le polymère produit avait une teneur en soufre, avant lavage, de 2.636 parties par million. Le polymère a été lavé pour retirer le monomère et séché. L'analyse du polymère lavé et séché présentait une viscosité relative dans l'acide formique de 52, avec 76 équivalents de carboxyle et 20 équivalents d'amine pour 10^6 grammes de polymère. L'analyse de soufre présentait 2.342 parties, par million, de soufre.

Le polymère a été filé en fibres en utilisant le même équipement et de la même manière que celle de l'exemple 5. La température de filage était 255°C ; la chute de pression sur le filtre de filature était 175 kg/cm². Le filé à l'état non étiré avait un denier de 724 et 14 filaments et a été pris au taux de 294 mètres par minute. Cinq extrémités de filé non étiré ont été rassemblées, étirées jusqu'à environ 3,2 fois la longueur à l'état filé, et amenées à former deux fils pour former un filé à denier de 2.330 avec 140 filaments. Le filé avait un allongement à la rupture de 50 % et une résistance à la traction de 3,1 grammes par denier.

EXAMPLE 9 (COMPARATIF)

Une polymérisation du nylon a été réalisée de manière semblable à celle décrite dans l'exemple 6, mais avec 29,5 grammes d'un mélange sec neutre de carbonate de sodium et un acide polystyrènesulfonique à poids moléculaire d'environ 70.000, au lieu d'un

mélange contenant du carbonate de lithium.

Après environ 9 heures d'exposition à des conditions de polymérisation, le polymère a été lessivé et séché. L'analyse du polymère présentait une viscosité relative dans l'acide formique d'environ 56, avec 74 équivalents de carboxyle et 24 équivalents d'amine par million de grammes de polymère. L'analyse de soufre présentait 2.620 parties de soufre par million de parties de polymère.

Le polymère a été filé de la même manière que le polymère de l'exemple 5. La température de pot de filature était environ 10 260°C, et la chute de pression sur le filtre du pot de filature était supérieure à 420 kg/cm². Un petit paquet de filé a été rassemblé, ayant un denier de 716 à l'état non étiré. Cinq extrémités de filé ont été réunies, étirées, jusqu'à environ 3,2 fois la longueur à l'état filé et puis amenées à former 2 fils pour fournir un 15 filé à denier total de 2.270. Ce filé avait un allongement à la rupture de 43 % et une ténacité de 3,0 grammes par denier.

La chute de pression élevée sur le filtre de filage montre que cet additif ne pouvait pas être utilisé commercialement, c'est-à-dire pour de longs essais de filage.

20

EXEMPLE 10

Une solution du sel de magnésium d'acide polystyrènesulfonique a été préparée en dissolvant 4,81 grammes de carbonate de magnésium dans 70,2 grammes d'une solution à 30 % d'acide polystyrènesulfonique à poids moléculaire de 70.000, qui contenait 0,1 25 gramme du produit antimousse dit Dow Corning antifoam 36. Cette solution a été ajoutée à 1.520 grammes de caprolactame, et les mêmes additifs et le même initiateur que ceux employés dans l'exemple 5. Ce mélange a été alors exposé à des conditions de polymérisation, lessivé et séché comme on l'a décrit dans l'exemple 5.

30 Le temps de polymérisation était 10 heures, et le polymère avait une viscosité relative dans l'acide formique de 38, avec environ 100 équivalents de carboxyle et environ 20 équivalents d'amine par million de grammes de polymère, et environ 2.600 parties de soufre par million de parties de polymère.

35 Le polymère a été filé en utilisant le même équipement de filage que celui décrit dans l'exemple 2. La température de filage était 240°C et la chute de pression sur le paquet de sable était 38 171 kg/cm². Le filé non étiré a été pris à la vitesse de 298 mètres

par minute. Le denier à l'état non étiré était 715. Cinq extrémités du filé ont été réunies, étirées d'environ 3,2 fois la longueur à l'état non étiré et amenées à former 2 fils pour fournir un filé à denier total de 2.295. Le filé avait un allongement à la traction de 52 % et une ténacité de 2,6 grammes par denier.

Un filé de contrôle, fabriqué avec le sel de sodium d'acide 5-sulfoisophthalique, a été filé. Il avait une résistance à la rupture par traction de 3,1 grammes par denier et un allongement à la rupture de 46 %. Ce filé de contrôle était semblable au filé de contrôle de l'exemple 5.

Le filé de cet exemple et le filé de contrôle indiqué ci-dessus ont été passés à l'autoclave à 132°C, teints à titre de comparaison, dans des bains de teinture semblables au premier bain de teinture mentionné dans l'exemple 5, mais avec 0,25 % (par rapport au poids des fibres) du produit dit Astrazon Blue 3RL au lieu de 0,25 % (par rapport au poids des fibres) du produit dit Sevron Blue GCN. Les manches teintes suivant une couleur vert foncé ont été alors exposées à l'ozone comme décrit dans l'exemple 5. Les résultats de cette exposition étaient les suivants :

	<u>ΔE</u>
a) Filé de contrôle contenant un 5-sulfoisophthalate	7,5
b) Filé contenant le sel de magnésium d'un acide polystyrènesulfonique	1,5

EXEMPLE 11

Une solution du sel de calcium d'acide polystyrènesulfonique a été préparée en dissolvant 7,3 grammes de carbonate de calcium dans 68,5 grammes d'une solution à 30 % d'un acide polystyrènesulfonique à poids moléculaire de 70.000.

Cette solution a été ajoutée à 1.520 grammes de caprolactame, et on a utilisé les mêmes additifs et le même initiateur que ceux décrits dans l'exemple 5. Ce mélange a été alors exposé à des conditions de polymérisation et le polymère résultant lessivé et séché comme décrit dans l'exemple 5.

Le temps de polymérisation était environ 5 heures et demie. Le polymère fondu qui s'était voilé durant la première partie de la polymérisation s'est éclairci peu à peu. Le polymère était incolore.

Le polymère avait une viscosité relative dans l'acide

formique de 59, avec 67 équivalents de carboxyle et 21 équivalents d'amine par million de grammes de polymère et environ 2.300 parties de soufre par million de parties de polymère.

Le polymère a été filé comme on l'a décrit dans l'exemple 5. La température de filage était 280°C, et la chute de pression sur le paquet de sable était de 280 kg/cm², en s'élevant à partir de 258 kg/cm² pendant une demi-heure de filage. Le filé non étiré à denier de 683 a été pris au taux de 300 mètres par minute. Le filé a été étiré suivant un rapport d'étirage de 3,2, tel que décrit dans l'exemple 5, et amené à former un certain nombre de fils jusqu'à un denier total de 2.220. Le filé étiré avait un allongement à la rupture de 47 % et une ténacité de 2,8 grammes par denier.

Ce filé et un filé de contrôle semblable à celui décrit dans l'exemple 10 ont été passés à l'autoclave à 270°C et puis teints dans des bains de teinture semblables au bain décrit dans l'exemple 10. Les filés teints ont été alors exposés à l'ozone, comme on l'a décrit dans l'exemple 5. Les résultats de l'exposition à l'ozone étaient les suivants :

	<u>ΔE</u>
20 a) Contrôle	16,4
20 b) Filé contenant le sel de calcium	3,3

EXEMPLE 12

Une solution du sel de lithium d'acide polystyrènesulfonique a été préparée en dissolvant 1,7 kg de carbonate de lithium dans 21,5 kg d'une solution à 30 % d'acide polystyrènesulfonique à poids moléculaire de 70.000.

Cette solution a été ajoutée à une solution de 18 grammes de tétrahydrate de chlorure manganeux, de 23 grammes d'une solution à 50 % d'acide hypophosphoreux, et de 2,7 kg d'acide sébacique dans 474 kg de caprolactame.

La solution a été mise dans un réacteur de polymérisation agité et le réacteur a été pressurisé avec 23 kg de vapeur d'eau. La pression est retombée à la pression atmosphérique après 1 heure et on a fait passer de l'azote gazeux sur la masse fondue pendant environ 10 heures. Ensuite, le polymère a été extrudé du réacteur, transformé en boulettes, lessivé pour retirer le monomère résiduel et puis séché. Le polymère résultant avait une viscosité relative dans l'acide formique de 47,1, avec 85 équivalents de carboxyle et

22 équivalents d'amine par million de grammes de polymère. La teneur en soufre était 2.450 parties par million.

Le polymère a été filé en utilisant une extrudeuse du type commercial, alimentant une pompe de mesure qui a amené de 5 force le polymère à travers un paquet de sable de filtration et vers une filière. La température de filage était environ 250°C. Le polymère a été filé pendant 10 heures à un taux d'environ 18 kg par heure. La chute de pression sur le paquet de sable était constante, à environ 140 kg/cm². Il n'y avait pas d'augmentation de 10 pression pendant la période de 10 heures.

EXEMPLE 13 (COMPARATIF)

68,5 grammes d'une solution à 30 % d'un acide polystyrènesulfonique à poids moléculaire de 70.000 ont été ajoutés à 1.520 grammes de caprolactame. On a utilisé les mêmes additifs et le même 15 initiateur que ceux décrits dans l'exemple 6. Ce mélange a été déversé dans un réacteur agité de 3 litres et maintenu dans des conditions de polymérisation telles que décrites dans l'exemple 5, pendant 5 heures et demie. A la fin de ce temps, presqu'aucune polymérisation n'avait lieu et le mélange fondu était devenu marron.

EXEMPLE 14 (FOURNEE PRINCIPALE)

Une solution du sel de lithium d'acide polystyrènesulfonique a été fabriquée en ajoutant 42,9 grammes de carbonate de lithium à 554 grammes d'acide polystyrènesulfonique, à poids moléculaire d'environ 70.000. Cette solution a été ajoutée à 1.440 grammes 25 de caprolactame et à 60 grammes d'acide ϵ -aminocaproïque et soumise à des conditions de polymérisation semblables à celles décrites dans l'exemple 5.

Après 9 heures à 255°C, le polymère résultant a été extrudé par le fond du réacteur. L'analyse montrait qu'il avait une 30 teneur d'environ 2,1 % de soufre. Le polymère a été transformé en boulettes, lessivé et séché. L'analyse de ce polymère donnait une viscosité relative dans l'acide formique de 27, avec 107 équivalents de carboxyle et 36 équivalents d'amine par million de grammes de polymère. L'analyse de soufre présentait environ 1,4 % de soufre.

Le polymère a été alors mélangé avec 5,67 fois son poids 35 d'un polymère de nylon à viscosité relative dans l'acide formique d'environ 70, avec 70 équivalents de carboxyle et 15 équivalents

5 d'amine par million de grammes de polymère, et sans additif contenant du soufre. Ce mélange de polymère a été filé sur l'équipement décrit dans l'exemple 2. Le polymère a été filé à une température de 270°C, étiré jusqu'à environ 3,2 fois sa longueur filée, et texturé.

10 Le filé texturé a été transformé en touffe (houppé) pour fournir un tapis qui avait des bandes alternantes de ce filé provenant du mélange, et un fil filé à partir du polymère à viscosité relative dans l'acide formique égal à 70 mentionné ci-dessus. Ce tapis a été teint dans un bain de teinture contenant 0,5 % (par rapport au poids des fibres) du produit Sevron Blue GNC, et les produits aidant la teinture décrits dans l'exemple 5. Il y avait un excellent contraste entre les différentes bandes de filé dans le tapis.

15

EXEMPLE 15

20 22,4 grammes du mélange sec neutre de carbonate de lithium et d'acide polystyrènesulfonique décrit dans l'exemple 6 et 9,6 grammes de sel de sodium d'acide 5-sulfoisophthalique ont été ajoutés à 1.520 grammes de caprolactame. On a utilisé les mêmes stabilisants à la lumière et le même initiateur que ceux décrits dans l'exemple 6. Ce mélange a été déversé dans un réacteur agité de 3 litres et maintenu dans les conditions de polymérisation telles que décrites dans l'exemple 5 pendant 9 heures 1/4.

25 Le polymère a été lessivé et séché comme dans l'exemple 5. Le polymère lavé et séché avait une viscosité relative dans l'acide formique de 58,6 et une teneur en soufre de 2.610 parties par million.

30 Le polymère a été filé en filé, amené à former plusieurs fils et étiré comme on l'a décrit dans l'exemple 5, et puis tricoté pour fournir une manche.

35 Ce filé, le filé de l'exemple 8 et un filé de contrôle semblable au filé de contrôle de l'exemple 5 ont été passés à l'autoclave à 138°C et puis teints dans des bains de teinture séparés jusqu'à une teinte vert mousse, tel que décrit dans l'exemple 5, mais en utilisant le produit dit Astrazon Blue 3RL au lieu du produit dit Sevron Blue GCN.

38 Ces manches teintes ont été alors exposées à 3 cycles de décoloration par l'ozone, comme dans l'exemple 6. Le résultat de

cette exposition est le suivant :

	<u>Δ E</u>
a) Filé de cet exemple	5,9
b) Filé de l'exemple 8	4,5
5 c) Filé de contrôle	13,2

Ainsi, comme on peut le voir dans les exemples comparatifs 1-4, 9 et 13, les sels de sodium et de potassium et les acides ne fonctionnent pas pour fournir un nylon pouvant être teint par un colorant cationique. Les exemples de réalisation de la 10 présente invention n° 5-8, 10-12 et 14 montrent que les sels de lithium, de magnésium et de calcium fonctionnent bien pour constituer du nylon pouvant être teint par un colorant cationique. C'est un résultat surprenant à la lumière du fait que les sels analogues 15 de sodium et de potassium ne fonctionnent pas. Ils fournissent aussi, de manière surprenante, une résistance fortement améliorée à la décoloration de la teinture cationique par suite de l'exposition à l'ozone, telle que présentée dans les exemples, et montrent une amélioration de résistance à la lumière et de résistance au lavage.

Les exemples comparatifs 1-4 montrent que le sel de sodium analogue, qu'il soit sous forme d'une solution dans le lactame, de solution dans les copeaux ou à l'état sec sur les copeaux de polymère, ne fonctionnent pas non plus. Les exemples comparatifs 20 montrent aussi que les sels de potassium, de zinc et de l'aluminium ne fonctionnent pas comme dans l'exemple 4. L'exemple comparatif 9 confirme que la solution de sel de sodium ne fonctionne pas et 25 l'exemple comparatif 13 montre que l'acide ne fonctionnera pas. Des résultats surprenants sont présentés dans les exemples 5-8 avec le sel de lithium ajouté à la solution dans du lactame, (a) en partant de l'acide sulfonique en solution, (b) comme mélange sec avec la 30 lithine, (c) avec le carbonate de lithium et (d) avec une matière de départ formée d'acide sulfonique à poids moléculaire de 120.000. L'exemple 10 montre que le magnésium fonctionne. L'exemple 11 montre que le calcium fonctionne. L'exemple 12 présente un filage à 35 long terme qui peut être réalisé avec le sel de lithium dans un fonctionnement à grande échelle. La fournée principale est présentée dans l'exemple 14. L'exemple 15 montre le produit préféré modificateur de poids moléculaire. La gamme préférée de quantités de tous 38 les produits modificateurs de poids moléculaire est d'environ 25 à

environ 90 équivalents-grammes pour 10^6 grammes de polymère.

L'appréciation de certaines des valeurs de mesures indiquées ci-dessus doit tenir compte du fait qu'elles proviennent de la conversion d'unités anglo-saxonnes en unités métriques.

5 La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de polyamide linéaire synthétique formant des fibres, ayant une structure récurrente :



où R et R' sont des radicaux ayant 3 à 13 atomes de carbone, réceptive vis-à-vis de matières colorantes cationiques par l'addition d'un polymère sulfoné ou de son sel, cette polyamide ayant environ 10 à environ 60 équivalents-grammes d'amine pour 10^6 grammes de polymère et un rapport de moins de 10 équivalents-grammes de sulfonate par équivalent-gramme d'amine, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à la polyamide un sel soluble dans l'eau, choisi dans le groupe se composant des sels de lithium, de magnésium et de calcium d'un polystyrène sulfoné, ce sel étant fortement sulfoné et ayant un pH compris entre environ 3 et environ 8, et à conformer la polyamide en un article conformé, et, de ce fait, l'article en polyamide teint à une résistance fortement améliorée à la décoloration du colorant cationique due à l'exposition à l'ozone, en ce que le sel a un poids moléculaire d'environ 15.000 à environ 300.000 et la conformation est le filage de cette polyamide en une fibre, en ce que le sel fortement sulfoné est sulfoné jusqu'à plus de 90 % du maximum théorique de la monosulfonation complète de chaque partie de reste de styrène, et en ce que la polyamide contenant le sel a une concentration de sulfonate comprise entre environ 50 et environ 150 équivalents-grammes pour 10^6 grammes de polymère.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les sels sont ajoutés à des précurseurs de la polyamide et la polyamide contenant ces sels est polymérisée.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
que les sels sont ajoutés sous forme de solution aqueuse.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel est un sel de lithium.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel a un poids moléculaire compris entre environ 30.000 et environ 300.000.

6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel est ajouté à l'état fortement concentré dans une fournée principale de la polyamide.

7 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'un régulateur de poids moléculaire du polymère est aussi ajouté, en quantité d'environ 25 à environ 90 équivalents-grammes pour 10^6 grammes de polymère.

5 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le régulateur de poids moléculaire du polymère est l'acide 5-sulfoisophthalique.

10 9 - A titre de produits industriels nouveaux, polyamides linéaires synthétiques formant des fibres, obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)